

JP 404001233 A  
FEB 1992

<p>92-099794/13 A32 (A25) MITP 06.06.90 MITSUBISHI PETROCH KK *JO 4041-238-A 06.06.90-JP-147703 (12.02.92) B32b-31/30 C08j-07 Extrusion laminating thermoplastic resin - by extruding thermoplastic resin contg. isocyanate cpd., treating molten film with ozone then pressing treated surface to base material C92-046238</p>	A(8-M1, 10-E11, 11-B7A, 11-B9, 11-C4D)
<p>Thermoplastic resin contg. an isocyanate cpd. is extruded from a die of an extruder at a resin temp. of 120-350 deg.C to make a molten film, and the molten film is treated with ozone, then it is pressed and laminated on a base material, using the treated surface as the adhesive surface. The thermoplastic resin is e.g. polyethylene, ethylene copolymer with propylene, butene-1, hexene-1, ethylene copolymer with vinyl acetate, (meth)acrylic acid, (meth)acrylate, polypropylene or propylene copolymer with ethylene, butene-1, polyamide resin, satd. polyester resin, polystyrene resin, polyvinyl chloride resin etc. are mentioned. Ethylene type resin is pref. USE/ADVANTAGE - Even when the temp. of the extruded resin is lowered from the conventional level, or even without carrying out primer coat treatment on the base material surface, a laminate prod. showing improved adhesive strength with the base material can be produced. (6pp Dwg.No.0/0)</p>	

© 1992 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401, McLean, VA22101, USA  
Unauthorized copying of this abstract not permitted

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-41238

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月12日

B 32 B 31/30

7141-4F

31/12

7141-4F

// C 08 J 7/00

3 0 3

7258-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法

⑮ 特 願 平2-147703

⑯ 出 願 平2(1990)6月6日

⑰ 発 明 者 石 崎 美 弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑱ 発 明 者 山 下 隆 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 隆也

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法

2. 特許請求の範囲

イソシアネート化合物を含有する熱可塑性樹脂を押出機のダイから樹脂温度120～350℃で押出して溶融膜となし、次いで該溶融膜をオゾン処理した後、該処理面を接着面として基材に圧着ラミネートすることを特徴とする熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、基材との接着強度に優れたラミネート物を製造することができる、熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法に関する。

(従来の技術)

従来より、各種樹脂フィルム、アルミニウム箔、セロファン、紙、布等の基材に、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂等を押出ラミネートしてヒートシール性、防湿性等を付与

することが行われており、それらラミネート物は食品等の包装用資材、製菓紙および粘着テープ用資材等として多量に使用されている。

しかしながら、ラミネート物におけるラミネート層と基材との接着強度を実用可能な程度に到達させるために、そのラミネート方法として、通常、ラミネート層となるポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂の押出樹脂温度を例えば310℃以上の高温としてダイと圧着ロールとの空間(いわゆるエアギャップ)内でその表面を酸化させ、さらに、基材の表面にプライマーコート処理を施している。従って、従来の押出ラミネート方法においては、押出樹脂温度を高温としていることから、ラミネート層の基材との非接着面も酸化されて、ラミネート物としてのヒートシール性の低下や臭気<sup>臭</sup>の発生等の問題を<sup>生</sup>ずり引き起こしている。さらに、プライマーコート処理およびその後の乾燥工程が必要であるという工程の煩雑さ、経済的不利さの問題も抱えている。

また、熱可塑性樹脂の押出溶融膜をオゾン処理

することにより、ラミネート物におけるラミネート層と基材との接着強度を改良する方法も提案され（例えば、特開昭57-157724号公報等参照）、実用化されているが、この方法とて、基材表面のプライマーコート処理は必要であって、前述の前者問題の解決には有効であるが、後者問題をも解決し得てはいない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来の熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法における前述の問題を解決すべくなされたものであり、従って、本発明は、熱可塑性樹脂の押出樹脂温度を低温下しても、さらに、基材表面にプライマーコート処理を施さずとも、基材との接着強度に優れたラミネート物を製造することができる、熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法は、以下詳述すれば、イソシアネート化合物を含有する熱可塑性樹脂を押出機のダイから樹脂温度120

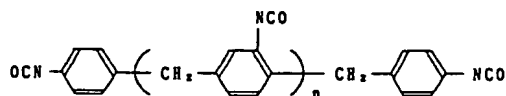
～350℃で押出して熔融膜となし、次いで該熔融膜をオゾン処理した後、該処理面を接着面として基材に圧着ラミネートすることの特長とする。

本発明における熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、エチレンと、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等との共重合体等のエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンと、エチレン、ブテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等のプロピレン系樹脂等に代表されるポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらの中で、ポリオレフィン樹脂、特にエチレン系樹脂が好ましい。

本発明において、これら熱可塑性樹脂はイソシアネート化合物を含有していることが必須である。ここで、「イソシアネート化合物を含有する熱可塑性樹脂」とは、以下に例示するイソシアネート化合物を予め配合するとか、イソシアネート化合

物によって予め変性するとか等によって、熱可塑性樹脂中にイソシアネート基（マスクされたものを含む。）が存在することを意味する。

イソシアネート化合物としては、(イ)フェニルイソシアネート、O-トリルイソシアネート、O-クロロイロシアンート、 $\alpha$ -ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、(ロ)ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、一般式



（ここで、nは0～5の整数で、各化合物の混合物である場合を含む。）

で表わされるポリ(メチレンフェニルイソシアネート)等のジおよびポリイソシアネート化合物、(ハ)(ロ)のジおよびポリイソシアネート化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとからなる末端NCOウレタンプレポリマー、および(ニ)フェノールまたはアミンでマスクされた(イ)～(ハ)のイソシアネート化合物等が挙げられる。これらの中で、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリ(メチレンフェニルイソシアネート)、ウレタンプレポリマー、およびこれらのイソシアネート基がフェノールまたはアミンでマスクされたイソシアネート化合物が好ましい。

なお、熱可塑性樹脂におけるこれらイソシアネート化合物の含有量は、イソシアネート基換算で0.0003～5重量%、好ましくは0.001～1重量%、特に好ましくは0.0015～0.5重量%である。イソシアネート化合物を含有しない場合には、ラミネート物としてのラミネート層と基材との接着強度

が劣ることとなる。

イソシアネート化合物の熱可塑性樹脂への配合方法としては、例えば、液体状、粘稠状、または固体状のイソシアネート化合物の所定量を粉末状、ペレット状、またはフレーク状の熱可塑性樹脂に加え、タンブラー、リボンブレンダー、またはヘンシェルミキサー等で混合し、直ちに、または、押出機で混練した後、押出ラミネート用の押出機に供給する方法、または、同様にして作製したイソシアネート化合物配合のマスターバッチを、熱可塑性樹脂と共に押出ラミネート用の押出機に供給する方法等、公知の方法を探ることができる。

また、熱可塑性樹脂には、基材との接着性を妨げない程度に、スリッパ剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、タルク等の無機充填剤、および顔料等を添加することができる。

本発明において、熱可塑性樹脂を押出機のダイから押出して溶融膜となす際の樹脂温度は120～350℃、好ましくは150～330℃、特に

好ましくは150～300℃とする。樹脂温度が120℃未満では、樹脂の延展性が不良となり溶融膜が円滑に得られないばかりか、基材との接着強度が不十分となる。また、350℃を越えると、ラミネート物としてのヒートシール性の低下や臭気の発生等の問題が起ると共に、ゲル状物が発生して機械的強度、外観の低下等の問題が起ることとなる。

さらに、本発明においては、前記溶融膜の後述する基材との接着面をオゾン処理することが必須である。オゾン処理は、エアーギャップ内で、ノズルまたはスリット状の吹出口からオゾンを含ませた気体（空気等）を、溶融膜面に向けて、または後述する基材面に向けて、または溶融膜と基材との圧着部に向けて吹付けることによりなされる。吹付ける気体中のオゾンの濃度は0.1g/ml以上が好ましく、さらに好ましくは1g/ml以上である。また、吹付け量は、溶融膜の中に対して0.01ℓ/分/cm以上が好ましく、さらに好ましくは0.1ℓ/分/cm以上である。この場合、極端

に流量を多くすることは、溶融膜が揺れ動いて厚みが不均一になるので避けるべきである。

次いで、前述の方法によりオゾン処理した溶融膜を圧着ロールに導き、該処理面を接着面として、同じく圧着ロールに導かれた基材に圧着ラミネートする。

本発明における基材としては、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体の鹼化物、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール等の樹脂フィルムまたはシート、アルミニウム、鉄等の金属箔または金属板、セロファン、紙、織布、不織布等が用いられ、必要に応じてその表面がコロナ処理、フレーム処理等される。

本発明の押出ラミネート方法は、イソシアネート化合物を含有する熱可塑性樹脂を基材に押出ラミネートする場合のすべてに適用できるものであり、基材片面に一層の該熱可塑性樹脂を押出ラミネートする場合のほか、二種以上の該熱可塑性樹脂または基材側を該熱可塑性樹脂としてその外側

に他の熱可塑性樹脂を用いて、基材片面に二層以上を逐次押出または共押出ラミネートする場合、基材両面に同様にして該熱可塑性樹脂を押出ラミネートする場合、および、二種の基材間に該熱可塑性樹脂をサンドイッチ押出ラミネートする場合等にも有効である。

なお、本発明の押出ラミネート方法におけるラミネート速度としては、10～400m/分程度、ラミネート層の厚みとしては、5～200μ程度が適当である。

#### （発明の効果）

本発明の熱可塑性樹脂の押出ラミネート方法は、以上の構成とするので、熱可塑性樹脂の押出樹脂温度を従来におけるより低温化しても、さらに、基材表面にプライマーコート処理を施さずとも、基材との接着強度に優れたラミネート物を製造することができる。

#### （実施例）

##### 実施例1

190℃でのメルトフローレート16g/10

分、密度0.919 g/cm<sup>3</sup>の高圧法ポリエチレン (LDPE) 99重量%と、同樹脂にポリ(メチレンフェニルイソシアネート)(日本ポリウレタン工業社製、「ミリオネートMR」、イソシアナト基含量31重量%) 1重量%を予め配合したイソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチ1重量%とを、タンブラーで混合した後、この混合物を、口径90mmの押出機に装着したTダイから樹脂温度240℃、巾500mmで押出して溶融膜となし、次いで該溶融膜の一方の面に向けて、ダイ下30mmの位置に設置した巾450mmのノズルからオゾン濃度12 g/m<sup>3</sup>の空気を1000 l/時の量で吹付けることにより、該溶融膜の片面をオゾン処理した。続いて公知の押出ラミネーターを用いて、捲出部より15μmのナイロンフィルムを捲出し、前記溶融膜を、オゾン処理面を接着面として圧着ロールで圧着ラミネートした。この時のラミネート速度は80 m/分、ラミネート層の厚みは30 μmとした。

得られたラミネート物につき、ゲル状物発生等

#### 比較例2

溶融膜にオゾン処理を施さなかった他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示した。

#### 実施例7, 8

押出樹脂温度を280℃、および300℃とした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 比較例3

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチを混合せず、高圧法ポリエチレンのみを使用した他は、実施例8と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 実施例9~11

190℃でのメルトフローレート15 g/10分、酢酸ビニル含量10重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)と、平均粒径2 μmのシリカ5重量%と、実施例1にて用いたと同じイソシアネート化合物、各々、1重量%、5重量%、および15重量%とを、ヘンシェルミキサーで混

に起因するラミネート層の外観、基材とラミネート層との接着強度、およびラミネート層同志をヒートシールした後のヒートシール強度、ならびにヒートシールした袋の耐衝撃強度を評価した。結果を表-1に示す。

#### 実施例2~5

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチの混合割合を、0.1重量%、0.5重量%、5重量%、および10重量%とした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 実施例6

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチを100重量%とした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 比較例1

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチを混合せず、高圧法ポリエチレンのみを使用した他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

合し、この各混合物を、各々、押出機を用いて150℃で混練した後、ペレット化した。これら各々のイソシアネート化合物配合樹脂を用い、押出樹脂温度を180℃とし、ラミネート層の厚みを40 μmにした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 比較例4

イソシアネート化合物を配合しなかった他は、実施例9と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-1に示す。

#### 実施例12

押出樹脂温度を320℃とし、基材として、ラミネート層との接着面を予めコロナ放電処理(30 W・分/m<sup>2</sup>)した坪量75 g/m<sup>2</sup>のクラフト紙を用い、ラミネート速度を300 m/分とし、ラミネート層の厚みを15 μmとした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-2に示す。

#### 比較例5

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチ

特開平4-41238 (5)

を混合せず、高圧法ポリエチレンのみを使用した他は、実施例12と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-2に示す。

実施例13

基材として、スフ織布（タテ80本/25mm、ヨコ75本/25mm）を用い、ラミネート層の厚みを50μとした他は、実施例6と同様にして押出ラミネートした。結果を表-2に示す。

比較例6

溶解膜にオゾン処理を施さなかった他は、実施例13と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-2に示す。

実施例14

230℃でのメルトフローレート35g/10分、エチレン含量4重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体（PEC）90重量%と、実施例1にて用いたと同じイソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチ10重量%とを、タンブラーで混合し、この混合物を押出機を用いて220℃で混練した後、ペレット化した。このペレット

を押出機に供給し、押出樹脂温度を280℃とし、基材を12μのポリエステルフィルムとした他は、実施例1と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-2に示す。

比較例7

イソシアネート化合物配合樹脂マスターバッチに代えて、実施例1にて用いたと同じ高圧法ポリエチレンを用いた他は、実施例14と同様にして押出ラミネートした。評価結果を表-2に示す。

表-1

	熱可塑性樹脂	イソシアネート化合物含有量（重量%）	押出樹脂温度（℃）	イソシアネート処理の有無	基材	ラミネート層の厚さ（μ）	接合強度（kg/15mm） <sup>(1)</sup>	ヒートシール強度（kg/15mm） <sup>(2)</sup>	耐衝撃強度（cm） <sup>(3)</sup>
実施例1	LDPE	0.0031	240	有	ナイロン7454	良	340*	2.4	100
2	"	0.0003	"	"	"	"	250	2.3	110
3	"	0.0015	"	"	"	"	350*	2.5	100
4	"	0.0155	"	"	"	"	330*	2.6	90
5	"	0.031	"	"	"	"	320*	2.8	90
6	"	0.31	"	"	"	"	330*	2.8	90
比較例1	"	0	"	"	"	"	20	1.5	40
2	"	0.0031	"	無	"	"	40	1.2	60
実施例7	"	"	280	有	"	"	330*	2.6	110
8	"	"	300	"	"	"	320*	2.6	110
比較例3	"	0	"	"	"	"	80	1.8	60
実施例9	EVA	0.31	180	"	"	"	420*	3.8	140
10	"	1.55	"	"	"	僅か不良	410*	3.7	130
11	"	4.65	"	"	"	"	430*	3.9	130
比較例4	"	0	"	"	"	良	50	1.7	50

表-2

	熱可塑性 樹脂	イソシアナート含有 率(重量%)	押出温度 (℃)	オゾン 処理の有 無	基 材	ラミネート層 の外観	(1) 接着強度 (g/15mm)	ヒートシール 強度(2) (kg/15mm)	(3) 耐衝撃強度 (cm)
実施例12	LDPE	0.0031	320	有	クラフト紙	僅か不良	2.8	— (評価せず)	— (評価せず)
比較例5	“	0	“	“	“	無良	1.6	— ( “ )	— ( “ )
実施例13	“	0.31	240	“	スパン織布	“	○	— ( “ )	— ( “ )
比較例6	“	“	“	無	“	“	×	— ( “ )	— ( “ )
実施例14	PEC	0.031	280	有	8912787-61	“	260	2.0	— ( “ )
比較例7	“	0	“	“	“	“	10	1.2	— ( “ )

## (1) 接着強度

- ① 基材がナイロンフィルム、およびポリエス  
テルフィルムの場合

幅15mm、長さ90mmの試験片を、予め長  
さ方向40mmに亘って基材とラミネート層と  
を剥離した後、ショッパ型引張試験機で引  
張速度300mm/分でT型剥離した時の最大  
値(g/15mm)で示す。

なお、評価結果における数値の\*印は、ラ  
ミネート層が破断したことを示す。

- ② 基材がクラフト紙の場合

ボンドテスター(パーキンス社製)により、  
紙面側からエアを送入し、基材とラミネー  
ト層とが剥離または破壊した時のエア圧力  
(kg/cm)で示す。

- ③ 基材がスパン織布の場合

試験片を手で10回揉んだ時の基材とラミ  
ネート層との剥離状態で判定した。

○: 剥離しない。

×: 剥離する。

## (2) ヒートシール強度

ラミネート物のラミネート層同士を熱板式ヒ  
ートシーラーで、シール幅15mm、温度140  
℃、圧力2kg/cm、時間1秒の条件でヒートシ  
ールし、ヒートシール部を含めて幅15mm、長  
さ90mmの試験片を、ショッパ型引張試験機  
で引張速度300mm/分でT型剥離した時の最  
大値(kg/15mm)で示す。

## (3) 耐衝撃強度

ラミネート物のラミネート層同士を対面させ  
て、三方を熱板式ヒートシーラーでヒートシ  
ール(シール幅15mm、温度140℃、圧力2kg  
/cm、時間1秒)して、150mm×150mmの  
袋を作製し、200ccの水を充填した後、残る  
一方を同様にヒートシールし、その袋体上に、  
それと同等の大きさの重さ1kgの鉄板をほぼ平  
行に当たるように落下し、1回の落下で袋体の  
ヒートシール部が破壊する鉄板の落下高さ(cm)  
を求めた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**